I. Ueber einige Reaktionen des Glutakonsäureesters.

II. Ueber die Konstitution des Mononitrosoorcins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Godhart Nachtigall

aus Hannover.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 1903.

Erlangen, 1903.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

151

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit.

I. Ueber einige Reaktionen des Glutakonsäureesters.

Dass Elemente, die durch mehr als eine Bindung miteinander verknüpft sind, die Beweglichkeit von Wasserstoffatomen wesentlich erhöhen, wenn diese durch ein anderes Atom irgend eines Elementes von ihnen getrennt sind, ist eine erst in den letzten Jahren aufgestellte Regel, aus der sich manche Gesetzmässigkeiten erklären und zueinander in Beziehung bringen lassen. An zahlreichen Beispielen kann man sogar zeigen, dass die Reaktionsfähigkeit dieser Wasserstoffatome mit der Vermehrung der Anzahl der doppelten Bindungen der beeinflussenden Gruppe zunimmt. Besonders gross ist diese Reaktionsfähigkeit bei einer Methylengruppe, die mit zwei solchen »ungesättigten« Atomkomplexen verbunden ist, wie das z. B. im Malonester und Acetessigester und in allen 1,3-Diketonen der Fall ist. Auch im Glutakonsäureester: $H_5C_2OOC . CH = CH . CH_2 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OC_2H_5}{\diagdown\!\!\diagdown O}$ ist eine solche Methylengruppe vorhanden. Er unterscheidet sich von dem Typus der 1,3-Diketone nur dadurch, dass an Stelle der einen Carbonylgruppe die ungesättigte Atomgruppierung: $—CH = CH . COOC_2H_5$ ge-

treten ist. Seine Methylengruppe ist, wie F. Henrich[1]) gezeigt hat, in ähnlicher Weise reaktionsfähig wie die der genannten Verbindungen. Genau wie diese verhält sie sich bei der Methylierung, der Einwirkung von salpetriger Säure und von 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid. Natrium bewirkt unter Wasserstoffentwickelung die Bildung von verhältnismässig beständigem Natriumglutakonsäureester.

Im nachfolgenden möchte ich über einige Untersuchungen berichten, die einen weiteren, kleinen Beitrag über die Reaktionsfähigkeit dieses so interessanten Esters liefern.

Zuallernächst war es von Wichtigkeit, über die Tautomeriefrage beim Glutakonsäureester ins Klare zu kommen. Besitzt er die Konstitution $H_5C_2OCO.CH = CH . CH_2 . COOC_2H_5$ oder $H_5C_2OCO . CH = CH . CH = C\langle^{OH}_{OC_2H_5}$ oder ist er ein Gemisch beider? Mit Phenylisocyanat war bisher ein Resultat nicht zu erhalten. Nach Hantzsch[2]) geben alle Verbindungen, die eine Hydroxylgruppe enthalten, mit Ammoniak ein festes Ammoniumsalz, wenn man Ammoniak in die Benzollösung der Verbindung einleitet, wobei natürlich alles peinlichst getrocknet sein muss. Da bei dieser Operation nur geringe Mengen eines festen Produktes entstanden, muss man schliessen, dass der im Laboratorium in üblicher Weise hergestellte Ester ein Gemisch von wenig Enol- mit viel Ketoform ist. Aus dem Schwanken des spezifischen Gewichts, das wiederholt bestimmt wurde, scheint hervorzugehen,

1) Berichte **31.** 2103; **32.** 668. Monatshefte **20.** 539.
2) Berichte **32.** 575. Berichte **35.** 226 und 1001.

dass das Verhältnis dieser beiden Formen zueinander nicht konstant ist.

Nun ist es Claisen[1]) gelungen, beim Acetessigester eine Methode auszuarbeiten, nach der man je nach den Versuchsbedingungen ganz nach Belieben ein Derivat des Oxykrotonsäureesters oder des wahren Acetessigesters erhalten kann. Man bekommt das erste aus Natriumacetessigester und dem Chlorid der Säure, deren Derivat man darstellen will, das zweite durch Behandlung des freien Acetessigesters mit dem Säurechlorid bei Gegenwart von Pyridin.

Obgleich im Glutakonsäureester eine ähnliche Bindung vorhanden ist wie in den von Claisen studierten Körpern, war es nicht möglich, mit Säurechloriden analoge Reaktionen hervorzurufen. In dem einen Falle lag das vielleicht an der Beschaffenheit des Pyridins, das nicht aus der von Claisen besonders empfohlenen Bezugsquelle[2]) stammte; vielleicht aber auch daran, dass diese Reaktionen nur mit grösseren Mengen (Claisen verwandte 100 gr Acetessigester) gelingen, die bei der Kostbarkeit des Materials leider nicht beschafft werden konnten.

F. Henrich hatte schon beobachtet, dass der Glutakonsäureester auch mit Aldehyden reagiert. Er hatte durch Einwirkung von 1 Mol. Acetaldehyd auf 1 und 2 Mol. Glutakonsäureester bei Gegenwart von Diäthylamin Kondensationsprodukte[3]) erhalten. Diese Beobachtung habe ich weiter verfolgt und die Unter-

---

1) Annalen **291.** 67, 106 und 110.

2) Berichte **33.** 1244.

3) Berichte **35.** 1664.

suchungen nun auch auf aromatische Aldehyde ausgedehnt. Als Kondensationsmittel dienten hierbei Anilin[1]), Piperidin[2]), Natriumäthylat in alkoholischer Lösung[3]) und in Mischung mit Aether[4]) und methylalkoholisches Kali[5]). Das letzte erwies sich bald als am geeignetsten. Es wirkt nämlich nebenbei verseifend auf die beiden Carboxäthylgruppen des Glutakonsäureesters, und deshalb liessen sich die entstehenden Kondensationsprodukte in Form ihres Kaliumsalzes leicht fassen. So wurden mit Benzaldehyd und mit p-Nitrobenzaldehyd Körper erhalten, die nach der Gleichung:

$$H_5C_2OOC.CH=CH—CH_2COOC_2H_5+RCHO+2KOH$$
$$=H_2O+2C_2H_5OH+KOOC.CH=CH—C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup CHR\\ \diagdown COOK\end{matrix}$$

entstanden waren.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, mit Hilfe von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung Oxalsäureester mit Glutakonsäureester zu kondensieren. Nach sehr langer Zeit konnten aus der Reaktionsmasse auch zwei Körper isoliert werden. Der eine von ihnen zeigte stark saure Eigenschaften und erwies sich sofort als Oxalsäure. Da er in vergleichsweise guter Ausbeute entstanden war, lag die Vermutung nahe, dass die zweite Verbindung sich durch eine Selbstkondensation des Glutakonsäureesters gebildet

---

1) Thiele, Annalen **319.** 166.

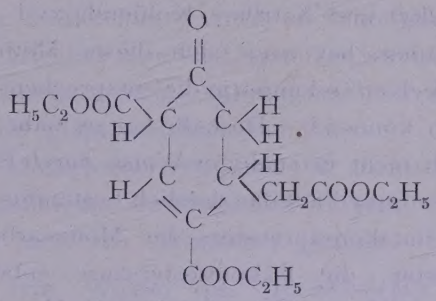
2) Thiele, Annalen **319.** 167.

3) Stobbe, Annalen **308.** 114. Thiele, Berichte **33.** 671, 851 und 3396.

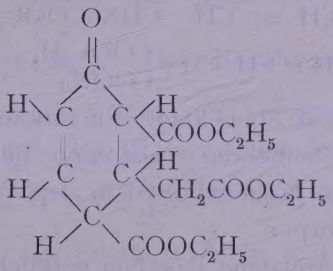
4) Stobbe, Annalen **282.** 288. Stobbe, Annalen **308.** 70, 89 und 156.

5) Thiele, Berichte **33.** 3398.

hatte, etwa in der Weise wie Bauer[1]) das angiebt. Dieser Forscher berichtet über eine Umwandlung des Glutakonsäureesters in ein hydriertes Benzolderivat, für das er die beiden Formeln:



und



als möglich aufstellt.

Leider waren in der mir zugänglichen Literatur keine näheren Angaben über diesen Körper zu finden. Aus den Formeln berechnet sich folgende prozentische Zusammensetzung: $C_{16}H_{22}O_7$ = 58,90 % C und 6,75 % H. Das stimmt aber mit den unten angeführten Analysenresultaten der beiden fraglichen Verbindungen gut überein.

Ich erhielt nämlich noch einen zweiten Körper mit ganz ähnlichen Eigenschaften, der vor allen Dingen dieselben Zahlenwerte bei der Analyse gab

---

1) Chem. Ztg. **1902.** 221.

wie das Oxalesterkondensationsprodukt; zu ihm gelangte ich auf folgende Weise. Wanklyn[1]) hat zuerst im Jahre 1858 mehrere interessante Synthesen von Carbonsäuren ausgeführt, indem er auf Gemische von Zinkalkyl und Natrium Kohlendioxyd einwirken liess. Seitdem hat man nach dieser Methode viele Natriumalkylverbindungen in die entsprechenden Säuren überführen können[2]). Deshalb lag es nahe zu untersuchen, ob nicht in analoger Weise durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf das ziemlich beständige Natriumsalz des Glutakonsäureesters der Monocarboxylglutakonsäureester, die Isakonitestersäure entsteht: $H_5C_2OCO \cdot CH = CH \cdot CHNaCOOC_2H_5 + CO_2 = H_5C_2OCO \cdot CH = CH \cdot CH \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COONa \end{matrix}$. Bei Zimmertemperatur war aber keine Einwirkung des Kohlendioxyds zu bemerken. Dagegen bildete sich beim Einleiten von Kohlendioxyd in der Wärme der oben erwähnte Körper.

Für die Annahme, dass hier wirklich der von Bauer dargestellte Körper vorliegt, spricht bei diesem zweiten Körper ausser der ganz ähnlichen Entstehungsweise vielleicht auch noch die unten angegebene Titration mit Natronlauge. In dem ersten Falle (bei der Kondensation bei Gegenwart von Oxalester) lässt sich die Entstehung vielleicht ebenfalls erklären. Denn wenn Bauer die Verbindung durch Erhitzen einer ätherischen Lösung des Esters mit Natriumalkoholat er-

---

1) Annalen **107.** 125. Annalen **111.** 234. Annalen Suppl. **6.** 120.

2) Annalen **137.** 180. Annalen **154.** 162. Berichte **2.** 421. Berichte **12.** 853 und 854. Berichte **15.** 497, 698 und 1903. J. f. pr. Ch. **37.** 419. Berichte **21.** Ref. 177. Berichte **34.** 69.

halten hat, so erscheint es jedenfalls nicht als ausgeschlossen, dass dasselbe Produkt nicht auch bei gewöhnlicher Temperatur durch längere Einwirkung von Natriumäthylat auf den Ester entstehen kann. Weitere Vergleiche anzustellen war mir nicht möglich, da ich wie schon erwähnt über die Darstellungsweise der fraglichen Verbindung nichts näheres und über ihre Eigenschaften gar nichts erfahren konnte.

Dass Methylenderivate sich mit aromatischen Nitrosoverbindungen kondensieren lassen, hat Franz Sachs in mehreren Arbeiten[1]) gezeigt. Bei dieser Reaktion tritt Wasser aus: $R.NO + H_2C\langle^{R}_{R} = R.N = C\langle^{R}_{R} + H_2O$. Das Kondensationsprodukt lässt sich in vielen Fällen mit verdünnten Säuren spalten, wobei sich das Wasser folgendermassen wieder anlagert: $R.N = C\langle^{R}_{R} + H_2O = RNH_2 + RCOR$. Es entsteht also ein primäres Amin und eine Ketoverbindung, man kann also durch diese Reaktion eine Methylengruppe in eine Carbonylgruppe umwandeln. Dass auch der Glutakonsäureester mit aromatischen Nitrosoverbindungen reagiert, hat Franz Sachs beiläufig[2]) erwähnt. Durch eingehendes Studium dieser Reaktion wurde festgestellt, dass die entstandenen Produkte nicht so einfach konstituiert sind wie die von Sachs beim Acetessigester erhaltenen. Ihre Konstitution konnte noch nicht aufgeklärt werden.

Im Jahre 1899 hat F. Henrich[3]) durch Einwir-

---

1) Berichte **32.** 2341. Berichte **33.** 959. Berichte **34.** 118.

2) Berichte **33.** 961.

3) Monatshefte **20.** 565.

kung von Benzoldiazoniumchlorid auf Glutakonsäureester und nachfolgende Verseifung des Reaktionsproduktes die Phenylazoglutakonsäure erhalten, der eine der beiden tautomeren Formen $HOCO.CH = CH.\overset{\diagup COOH}{CHN:NC_6H_5}$ oder $HOCO.CH{=}CH-C\overset{\diagup COOH}{\diagdown N.NHC_6H_5}$ zukommen muss. Sie reagiert noch mit einem weiteren Molekül Benzoldiazoniumchlorid, wie weitere Untersuchungen von F. Henrich und Reichenburg[1]) ergeben haben. Der Ester dieses letzteren Produktes entstand auch durch direktes Zusammenbringen von 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol. Glutakonsäureester. Er bildet metallglänzende, rubinrote Kristalle vom Schmelzpunkt 117° und hat mit den von Bamberger und von v. Pechmann dargestellten Formazylverbindungen grosse Aehnlichkeit. Zu seiner Bildung ist aber die Anwesenheit einer Fettsäure nötig, und diese scheint in das Molekül des Körpers einzutreten.

Da das Kondensationsprodukt zu unbeständig ist, wurde das weiter untersucht, was durch Umkristallisieren des Hauptproduktes aus Alkohol entsteht. Dieses erwies sich zunächst als identisch mit dem »Acetylderivat« von F. Henrich und Reichenburg.

Aus diesem Grunde, und weil bei seiner Spaltung mit Schwefelsäure Essigsäure nicht nachzuweisen war, ist dieser Anhydrokörper vermutlich gar keine Acetylverbindung. Aus den Analysenergebnissen konnte aber keine bestimmte Formel aufgestellt werden. Für eine solche gab auch eine Molekulargewichtsbe-

1) Berichte **35**. 1666.

stimmung keinen Anhalt. Diese wurde in Benzol ausgeführt, und das scheint associierend gewirkt zu haben.

Es handelte sich hier nun ferner noch um die prinzipielle Frage: wird bei der Einwirkung von 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol. Glutakonsäureester Kohlendioxyd abgespalten oder nicht? Der unten ausführlich beschriebene Versuch ergab unzweideutig bejahende Antwort. Die Aethoxylbestimmung bestätigte diese Annahme.

Experimentelles.

Spezifisches Gewicht des Glutakonsäureesters.

Die Bestimmungen wurden mit einem Pyknometer ausgeführt, das bei 25° 5,2706 gr Wasser fasste. Bei derselben Temperatur enthielt es andererseits:

1	Stunde	nach der	Destill.	des	Esters	= 5,5240 gr Ester
20	Stunden	»	»	»	»	= 5,5222 gr
60	Stunden	»	»	»	»	= 5,5215 gr
25	Tage	»	»	»	»	= 5,5253 gr
3	Monate	»	»	»	»	= 5,5328 gr
10	Monate	»	»	»	»	= 5,5374 gr

Bezogen auf den luftleeren Raum und auf 4° ergeben sich daraus die folgenden spezifischen Gewichte:

1,04 500
1,04 466
1,04 453
1,04 525
1,04 667
1,04 753.

Kondensationsversuche mit Säurechloriden.

I. Versuch, ein O-Acylderivat darzustellen.

Zu einer Mischung von 0,93 gr Glutakonsäureester und 0,395 gr frisch destilliertem, sehr reinem Pyridin wurden tropfenweise 0,7 gr frisch destilliertes Benzoylchlorid hinzugefügt. Die dabei auftretende

Erwärmung wurde durch Eintauchen in Eiswasser unterdrückt. Nach einer halben Stunde war das Gemisch zu einem rötlichen Brei von Pyridinchlorhydrat erstarrt. Mit etwas Wasser und Aether wurde am folgenden Tage alles in Lösung gebracht, und die ätherische Schicht einmal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalciumpulver getrocknet und dann bei Zimmertemperatur der Verdunstung überlassen. Anfangs roch diese Lösung noch nach unverändertem Benzoylchlorid, später nach Benzoësäureester. Sie hinterliess schliesslich eine bräunliche Kristallmasse, die auf Thon gestrichen wurde und sich darauf aus Wasser umkristallisieren liess. So bildeten sich grosse, blätterige Kristalle, die bei 121° schmolzen. Beim Erhitzen sublimierten sie, dabei trat der für Benzoësäure charakteristische Geruch auf.

Dieser Versuch wurde erst unternommen, nachdem vorher mit Acetylchlorid ein fester Körper nicht zu erhalten war: 0,45 gr Ester und 0,38 gr Pyridin wurden tropfenweise mit 0,23 gr Acetylchlorid, das kurz vorher über Dimethylanilin destilliert war, versetzt. Im übrigen wurde dann wie oben verfahren.

II. Versuch, ein C-Acylderivat darzustellen.

1,86 gr Glutakonsäureester wurden mit der Hälfte einer Auflösung von 0,46 gr Natrium in 9 cc absolutem Alkohol auf 5° abgekühlt, und von den erforderlichen 1,4 gr Benzoylchlorid in zehn bis fünfzehn Minuten die Hälfte tropfenweise unter beständigem Umrühren hinzugefügt. Dabei wurde die Temperatur stets unter 10° gehalten. Nach halbstündigem, beständigem Umschwenken wurde nach Zusatz von 2,3 cc der Natriumäthylatlösung von dem noch vor-

handenen Benzoylchlorid in derselben Weise wieder die Hälfte, und nach weiterem halbstündigem Schütteln dann der Rest der beiden Flüssigkeiten hinzugegeben. Das Gemisch blieb bis zum anderen Morgen in Eiswasser stehen. Es hatte sich eine gelbe Masse abgeschieden, die abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Beim Vermischen mit der dreifachen Menge Wasser schieden sich in geringer Menge Oeltröpfchen ab, die aus unverändertem Glutakonsäureester zu bestehen schienen und durch Ausäthern entfernt wurden. Die wässerige Lösung wurde mit Aether überschichtet und unter Umschütteln mit Essigsäure zersetzt. Der Aether wurde abgehoben, die wässerige Flüssigkeit nochmals mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherischen Auszüge nach dem Trocknen dem Verdunsten an der Luft überlassen. Es blieb ein fester Körper zurück, der beim Erwärmen mit Wasser leicht vollständig in Lösung ging und sich beim Erkalten in farblosen Kristallen wieder abschied, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 121° schmolzen. Denselben Schmelzpunkt zeigte auch eine durch Sublimation gereinigte Probe. Demnach war auch hier Benzoësäure entstanden, und die Reaktion nicht in der erwarteten Weise vor sich gegangen.

Einwirkung von 1 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Glutakonsäureester.

0,93 gr Glutakonsäureester und 0,53 gr Benzaldehyd wurden mit 5 cc Methylalkohol gemischt und unter Eiskühlung mit 5 cc einer methylalkoholischen Lösung versetzt, die in 100 cc 28 gr Kaliumhydroxyd enthielt. Nach einiger Zeit schied sich ein weisser,

körniger Niederschlag ab, der aus dem Kaliumsalz des erwarteten Kondensationsproduktes bestand. Er wurde nach drei Tagen abgesaugt, durch Waschen mit Aether von der anhängenden Mutterlauge befreit, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die freie Säure (0,5 gr) wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in reinem Zustande erhalten und zersetzte sich dann unter Gasentwickelung und Bräunung bei 162°.

Die Analyse ergab ein stimmendes Resultat:

I. 0,1583 gr Substanz gaben 0,3822 gr CO_2 und 0,0685 gr H_2O.

II. 0,1457 gr Substanz gaben 0,3523 gr CO_2 und 0,0634 gr H_2O.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{12}H_{10}O_4$:
65,85 % C	65,95 % C	66,06 % C
4,81 % H	4,83 % H	4,59 % H.

Eine Titration zeigte, dass eine zweibasische Säure vorlag. 0,0957 gr Kondensationsprodukt verbrauchten zur Neutralisation 20,2 cc einer Natronlauge, die 1,7943 gr Natriumhydroxyd im Liter enthielt. Die 20,2 cc Natronlauge entsprachen also 0,03624 gr Natriumhydroxyd. Nach der Berechnung sind dagegen 0,03512 gr Natriumhydroxyd zur Sättigung der angewandten 0,0957 gr Säure erforderlich. Demnach waren zur Sättigung eines Grammmoleküls (218) Säure statt der berechneten 80 gr Natriumhydroxyd 82,5 gr nötig.

Die Benzalglutakonsäure

$$HOOC.CH = CH - \overset{2}{C}(COOH) = CH - C_6H_5$$

ist fast unlöslich in Wasser und wird auch von absolutem Aether, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff nur schwer aufgenommen. Gewöhnlicher Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigester lösen schon in der Kälte beträchtliche Mengen. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte die Verbindung in farblosen Prismen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sie Benzaldehyd ab. Das Ammoniumsalz liefert mit Silbernitrat in wässeriger Lösung eine gelatinöse Fällung, die auf Zusatz von Ammoniak wieder verschwindet, mit Kupfer- und Bleisalzlösungen im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge. Ausser den Alkalisalzen der Benzalglutakonsäure sind auch die Salze der Erdalkalimetalle in Wasser leicht löslich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur und in kurzer Zeit addiert die Säure Brom. Gegen Kaliumpermanganat ist sie nicht beständig, es trat in alkalischer Lösung schon in der Kälte sofortige Entfärbung ein.

Einwirkung von 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd auf 1 Mol. Glutakonsäureester.

Zu einer Lösung von 0,37 gr p-Nitrobenzaldehyd in 5 cc Methylalkohol wurden 0,45 gr Glutakonsäureester, und darauf unter Eiskühlung 2,5 cc methylalkolische Kalilauge hinzugefügt. Schon der erste Tropfen der Kaliumhydroxydlösung rief Erwärmung und, im Anfang durch das Umschütteln wieder verschwindende Dunkelfärbung hervor. Die Reaktion verläuft heftiger als bei der Kondensation mit Benzaldehyd. Der entstandene Niederschlag wurde wie dort angegeben weiter behandelt, nur mit dem Unterschiede, dass die wässerige Lösung des Kaliumsalzes bei 0°

angesäuert wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine schmierige Masse, die erst nach langer Zeit fest wird. So schied sich ein hellgelber Körper (0,2 gr) ab, der sich nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen bei 145 bis 150° unter Dunkelfärbung und Gasentwickelung zersetzte. Er war in Wasser, Benzol, Ligroin und absolutem Aether schwer löslich und wurde auch von gewöhnlichem Aether und von Aceton in der Kälte kaum aufgelöst. In der Hitze löste er sich in Aceton ebenso leicht wie in Alkohol und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur. Seine Salze verhalten sich wie die der Benzalglutakonsäure. Wie diese Säure löste er sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwickelung langsam zu einer Flüssigkeit, welche ebenfalls schon in der Kälte Kaliumpermanganatlösung sofort entfärbte. Auch Brom wurde von ihm absorbiert.

Da sich das Kondensationsprodukt beim Erwärmen sehr leicht zersetzte und sich aus seinen Lösungsmitteln ölig abschied, wurde es zur Reinigung in das Bleisalz verwandelt. Dazu wurden 0,5 gr der Verbindung in das Ammoniumsalz übergeführt, und dieses mit 0,9 gr krystallisiertem Bleiacetat umgesetzt. Das sehr fein gepulverte Bleisalz wurde nun durch längeres Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen wieder zersetzt, und das Gemisch mit Aether ausgezogen. Dieser hinterliess nach dem Verdunsten eine hellgelbe, glänzende Masse, die zu einer Stickstoffbestimmung benutzt wurde.

0,1430 gr Substanz gaben bei 744 mm und bei 20° 7,1 cc N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_9O_6N$:
5,56 % N	5,32 % N.

Es war also die erwartete para-Nitrobenzalglutakonsäure:

$$HOOC . CH = CH - \overset{COOH}{\overset{/}{C}} = CH . C_6H_4 . NO_2$$

entstanden.

Versuch einer Kondensation mit Oxalsäurediäthylester.

1,8 gr Glutakonsäureester und 1,4 gr Oxalester wurden unter Eiskühlung mit 4 cc einer Auflösung von 2,3 gr Natrium in 40 cc absolutem Alkohol versetzt. Es trat sofort unter Erwärmung Braunfärbung ein. Nach ungefähr vier Wochen, während welcher das Gemisch möglichst stets in Eiswasser aufbewahrt wurde, begann sich eine weisse Kristallmasse abzuscheiden. Aber erst als nach ungefähr drei Monaten der ganze Inhalt des Gefässes vollkommen weiss geworden war, wurde die Reaktionsmasse durch Zusatz von Wasser und Aether in Lösung gebracht. Der Aether wurde abgehoben, und die wässerige Flüssigkeit nochmals mit Aether durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers hinterliessen die Auszüge eine weisse, noch etwas ölige Masse, die zunächst auf Thon gebracht und dann aus Alkohol umkristallisiert wurde. Auf diese Weise bildeten sich farblose, breite, spiessförmige Kristalle, aus Ligroin dagegen zu Büscheln vereinigte Nadeln. Nach öfterem Umkristallisieren zeigte die Verbindung den konstanten Schmelzpunkt 84°. Sie löste sich schon in der Kälte sehr leicht in Aether, Benzol und Eisessig, momentan in Aceton, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff. Alkohol, Holzgeist und Ligroin wirkten in der Kälte mässig, beim Erwärmen dagegen

sehr gut lösend. Die alkoholische Lösung reduzierte sofort und schon in der Kälte Kaliumpermanganat. Die Analysenresultate sind folgende:

I. 0,1320 gr Substanz geben 0,2860 gr CO_2 und 0,0838 gr H_2O.

II. 0,1366 gr Substanz geben 0,2965 gr CO_2 und 0,0858 gr H_2O.

Gefunden:

I.	II.
59,09% C.	59,20% C.
7,05% H.	6,98% H.

Für das oben erwähnte hydrierte Benzolderivat $C_{16}H_{22}O_7$ berechnen sich folgende Zahlen:

58,90% C.
6,75% H.

In der wässerigen Lösung der Reaktionsmasse wurde durch Ansäuern eine geringe Trübung hervorgebracht. Aether entzog ihr dann eine weisse Masse, die, neben einer ganz minimalen Menge einer in Wasser unlöslichen Verbindung, aus Oxalsäure bestand.

Versuch, Kohlendioxyd an den Natriumglutakonsäureester zu addieren.

3,0 gr Glutakonsäureester wurden mit 15 cc absolutem, über Natrium destilliertem Aether verdünnt und mit 0,33 gr blankem, drahtförmigem Natrium, unter öfterem Zerdrücken der den Natriumdraht überziehenden gelben Kruste, so lange auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt, bis alles Natrium verbraucht war. Das gelbe Natriumsalz wurde möglichst rasch sehr fein gepulvert und sofort wieder in absoluten Aether suspendiert. Durch dieses Gemisch

wurde nun gut getrocknetes Kohlendioxyd in langsamem Strome geleitet. Da eine Probe selbst nach längerer Zeit auf Zusatz von Wasser immer wieder Glutakonsäureester abschied, wurde die Einwirkung schliesslich noch ungefähr zwanzig Stunden bei der Temperatur des siedenden Aethers fortgesetzt. Als jetzt 100 cc Wasser hinzugefügt wurden, entstand eine dunkelbraune Lösung, die sich beim Ansäuern trübte und nach dem Sättigen mit Ammoniumsulfat ausgeäthert wurde. Der Verdampfungsrückstand des getrockneten Aetherauszuges erstarrte sehr bald zu einer gelblichroten Masse, die mit weissen, warzenförmig angeordneten Kristallen untermischt war. Durch kurzes Digerieren mit Aether liess sich daraus schon der grösste Teil der öligen Beimengung entfernen, und durch öfteres Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether und darauf aus Ligroin wurde schliesslich ein rein weisser Körper vom Schmelzpunkt 82° erhalten. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Schwefelkohlenstoff; Alkohol und Ligroin lösen in der Kälte mässig viel. Das Kondensationsprodukt entfärbt Kaliumpermanganat schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort, auch addiert es nach einiger Zeit Brom. Wie schon oben erwähnt wurde, ist es vermutlich mit dem bei dem Kondensationsversuche mit Oxalester erhaltenen Körper und mit der von Bauer beschriebenen hydroaromatischen Verbindung identisch. Auch die bei den Analysen gefundenen Zahlen deuten darauf hin:

I. 0,1201 gr Substanz gaben 0,2591 gr CO_2 und 0,0750 gr H_2O.

II. 0,10125 gr Substanz gaben 0,2179 gr CO_2 und 0,0647 gr H_2O.

III. 0,1411 gr Substanz gaben 0,3044 gr CO_2 und 0,0890 gr H_2O.

Gefunden:

I.	II.	III.
58,84 % C.	58,69 % C.	58,83 % C.
6,94 % H.	7,10 % H.	7,01 % H.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_7$:

58,90 % C.

6,75 % H.

Da die Verbindung in Alkali löslich war, wurde auch eine Titration ausgeführt. 0,0840 gr Substanz verbrauchten zur Neutralisation 29,3 cc $^1/_{100}$ Normalnatronlauge. Diese entsprechen 0,01172 gr Natriumhydroxyd. Auf das Molekulargewicht der obigen Formel (326) bezogen, kamen demnach auf ein Grammmolekül statt der berechneten 40 gr, 45,4 gr Natriumhydroxyd. Diese zu hohe Zahl findet vielleicht in der Annahme eine Erklärung, dass schon eine partielle Verseifung eingetreten war.

Einwirkung von 1 Mol. Nitrosodimethylanilin auf 1 Mol. Glutakonsäureester.

Es wurde stets so gearbeitet, dass der mit der zehnfachen Menge Alkohol verdünnte Glutakonsäureester mit einer zehnprozentigen alkoholischen Lösung des betreffenden Nitrosoanilins im molekularen Verhältnis gemischt, und der siedenden Mischung dann das Kondensationsmittel zugesetzt wurde. Sofort trat dann der charakteristische Farbenumschlag von grün in braun ein. Als Kondensationsmittel wurden Natriumcarbonat, Kaliumacetat und Piperidin angewandt.

Beim Nitrosodimethylanilin erwies sich als beste Vorschrift die folgende: 0,47 gr Glutakonsäureester wurden mit 4 cc Alkohol gemischt und mit einer Lösung von 0,4 gr Nitrosodimethylanilin in 4 cc Alkohol zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 0,4 cc einer wässerigen Kaliumacetatlösung (1 + 5) wurde die Flüssigkeit noch dreiviertel Stunden gekocht und darauf zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und erst mit wenig verdünntem Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen, um das vielleicht mit niedergerissene Kaliumacetat zu entfernen. Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig, aus 0,47 gr Ester wurden nie mehr als 0,25 gr Rohprodukt erhalten (31 % der theoretisch berechneten Menge). Die Kondensation tritt auch ohne Zusatz eines Kondensationsmittels ein, man erhält dann aber nur etwa den dritten Teil der obigen Menge.

Der Körper wurde durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin, und bei einer anderen Portion aus Alkohol, weiter gereinigt. Aus Benzol kristallisierte er in gelbbraunen, schief abgeschnittenen Tafeln, die ebenso wie die aus Alkohol erhaltenen Kristalle nach einer Stunde undurchsichtig wurden und zerfielen. Beim längeren Aufbewahren im Exsikkator wurden die dunkelbraunen Kristalle hellgelb und schliesslich weisslich grau. Dabei nahmen sie stets etwas an Gewicht ab. Eine Gewichtskonstanz wurde erst durch längeres Erhitzen auf 90° erzielt. Im Ganzen betrug die auf diese Weise festgestellte Gewichtsabnahme einer dreimal aus Benzol und Ligroin umkristallisierten Probe 23,5 %. Bei 90° färbte sich die hellgraue Substanz allmählich dunkelgraublau,

bei etwa 160 bis 170° wurde sie ganz schwarz und sie schmolz erst bei 230 bis 233°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff, etwas schwieriger in Aether und schwer in Ligroin. Diesen Lösungsmitteln verleiht sie eine gelbbraune Farbe, während Holzgeist und gewöhnlicher Alkohol, die bei gewöhnlicher Temperatur mässig lösend wirken, von ihr eigentümlicherweise violett bis dunkelblau gefärbt werden. In Wasser ist das Kondensationsprodukt unlöslich; dagegen lösen es verdünnte Säuren mit gelbroter Farbe. Die essigsaure Lösung färbte sich beim Kochen zuerst rein blau, dann aber bald unter Zersetzung schmutzig grau und schliesslich schwarz. Ein Teil der Verbindung war hierbei in einen Körper mit einer Carbonylgruppe übergegangen. Das konnte dadurch nachgewiesen werden, dass das Filtrat jetzt mit Phenylhydrazin eine Fällung gab, die aber wegen der sehr geringen Menge, in der sie entstanden war, leider nicht weiter untersucht werden konnte.

Die Konstitution dieses Kondensationsproduktes konnte noch nicht aufgeklärt werden. Von den sehr unbefriedigenden Analysenresultaten mögen nur einige hier angeführt werden.

I. 0,10425 gr Substanz gaben 0,2737 gr CO_2 und 0,0789 gr H_2O.

II. 0,1094 gr Substanz gaben 0,2807 gr CO_2 und 0,0850 gr H_2O.

III. 0,10095 gr Substanz gaben 0,2657 gr CO_2 und 0,0861 gr H_2O.

0,1224 gr Substanz gaben bei 741 mm und bei 21° 16,7 cc N.

Gefunden:

I.	II.	III.	
71,60 % C.	69,98 % C.	71,78 % C.	15,14 % N.
8,41 % H.	8,63 % H.	9,48 % H.	

Die zu diesen Analysen verwandte Substanz war durch Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin gereinigt. Aber auch als der Körper nur aus Alkohol umkristallisiert wurde, ergaben sich dieselben schwankenden Resultate:

I. 0,1089 gr Substanz gaben 0,2907 gr CO_2 und 0,0948 gr H_2O.

II. 0,0835 gr Substanz gaben 0,2168 gr CO_2 und 0,0738 gr H_2O.

0,1004 gr Substanz gaben bei 742 mm und bei 21° 13,6 cc N.

Gefunden:

I.	II.	
72,80 % C.	70,81 % C.	15,05 % N.
9,67 % H.	9,82 % H.	

Dass aber wirklich zwischen dem Glutakonsäureester und Nitrosodimethylanilin eine Kondensation stattgefunden haben muss, wurde durch folgenden Versuch bewiesen.

Eine Lösung von 0,4 gr Nitrosodimethylanilin in 4 cc Alkohol wurde zum Sieden erhitzt und mit 0,4 cc einer wässerigen Kaliumacetatlösung (1 + 5) dreiviertel Stunden gekocht. Es trat kein Farbenwechsel ein. Auch nach wochenlangem Stehen schied die grüne Lösung nichts ab, vielmehr konnte das Nitrosodimethylanilin unverändert wiedererhalten werden. Andererseits wurden 0,23 gr Glutakonsäureester und 2 cc Alkohol zum Sieden erhitzt und mit 0,2 cc der Kaliumacetatlösung dreiviertel Stunden gekocht.

Auch hier trat keine Reaktion ein, die Flüssigkeit blieb farblos und trübte sich nicht.

Mit Nitrosodiäthylanilin wurde ein ganz ähnliches Kondensationsprodukt erhalten, und zwar nach der angegebenen Vorschrift aus 0,93 gr Glutakonsäureester mit Kaliumacetat 0,4 gr, mit Piperidin 0,25 gr und ohne Zusatz eines Kondensationsmittels nur 0,15 gr Rohprodukt. Auch diese Verbindung löste sich mit der eigentümlichen violetten bis dunkelblauen Farbe in Aethyl- und Methylalkohol und zeigte überhaupt in seinem sonstigen Verhalten ganz analoge Eigenschaften.

Einwirkung von 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol. Glutakonsäureester.

Um zunächst nachzuweisen, dass bei dieser von F. Henrich und Reichenburg schon näher studierten Einwirkung[1]) wirklich Kohlensäure abgespalten wird, wurde der folgende Versuch unternommen.

1) Henrich und Reichenburg vermuteten, dass bei der beschriebenen Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid die eine Carboxäthylgruppe des Esters erst durch das Natriumacetat verseift wird, ehe die Bildung des formazylähnlichen Körpers erfolgen kann.

Es wurde aber durch einen Versuch festgestellt, dass Natriumacetat unter ganz ähnlichen Bedingungen kaum verseifend auf den Ester einwirkt: 1,9 gr Ester wurden mit 150 cc Alkohol verdünnt und nach Zusatz von 20 cc einer 50 prozentigen Natriumacetatlösung mit soviel Wasser (150 cc) versetzt, dass eine Trübung eintrat. Diese wurde durch Zusatz von Alkohol (10 cc) wieder beseitigt. Die klare Lösung wurde drei Stunden bei 0° geschüttelt und dann noch zweieinhalb Tage in Eiswasser sich selbst überlassen. Daraus liess sich ein gelbgefärbtes Oel gewinnen, das aus unreinem Glutakonsäureester bestand, der freilich nicht in quantitativer Ausbeute wiedererhalten wurde. Dagegen wurden nach dem Schütteln von 5 gr Gluta-

Von zwei in Eiswasser stehenden, je 750 cc Alkohol enthaltenden Literkolben wurde nur der eine mit 9,3 gr Glutakonsäureester beschickt. Der andere diente zur gleichzeitigen Anstellung eines blinden Versuchs. Jeder der beiden Kolben war mit einem gut schliessenden, doppelt durchbohrten Kork versehen, der zwei im Halse kurz unter ihm endende Glasröhrchen enthielt. Durch das eine Röhrchen wurde ein indifferentes Gas zugeleitet. Es wurde Wasserstoff angewandt, der durch drei Waschflaschen mit Kalilauge von jeder Spur Säure und Kohlendioxyd befreit wurde. Durch ein zwischen der letzten Waschflasche und den beiden Kolben befindliches mit Watte gefülltes Kugelrohr wurden etwaige Spuren der Kalilauge zurückgehalten. Von hier aus gelangte der Wasserstoffstrom durch ein T-rohr zu gleicher Zeit oder, durch Klemmschrauben, abwechselnd in beide Kolben. Durch das andere Röhrchen trat das Gas wieder aus. Der äussere Schenkel dieses zweiten Röhrchens, das in einem Winkel von ungefähr 45° gebogen war, besass eine Länge von 20 cm und trug einen Kork, der auf ein kleines Kölbchen passte, das zum Nachweis der Kohlensäure etwa zur Hälfte mit Barytwasser gefüllt war. Durch eine zweite Durchbohrung dieses Korkes ging ein kurzes Glasröhrchen, das mit einem Bunsen'schen Ventil verschlossen werden konnte. Zur Verdrängung der Luft wurde nun, zunächst ohne die beiden Kölbchen mit der Baryumhydroxydlösung vor-

konsäureester mit zweiprozentiger Sodalösung 5 gr eines verseiften braunen Produktes erhalten. Auch Essigester wurde auf diese Weise durch Sodalösung schon in zwei Stunden bis auf Spuren vollständig verseift.

zulegen, Wasserstoff durch die Apparate geleitet. Als die Barytkölbchen nach einiger Zeit vorgelegt wurden, konnte konstatiert werden, dass der Wasserstoff frei von Kohlensäure war; es trat in beiden Kölbchen nach je 3 Minuten langem Durchleiten keine Trübung auf.

Jetzt wurden 18,6 gr Anilin mit Hülfe von 60 gr rauchender Salzsäure in 400 cc Wasser gelöst, und die abgekühlte Lösung allmählich mit einer Auflösung von 15 gr Natriumnitrit in 50 cc Wasser in der üblichen Weise diazotiert.

In den Kolben, der keinen Glutakonsäureester, sondern nur Alkohol enthielt, wurden nun 100 gr einer 50 prozentigen Natriumacetatlösung gebracht. Es wurde dann umgeschüttelt, rasch die Hälfte der Benzoldiazoniumchloridlösung hinzugegeben, sofort wieder verschlossen und durch Schütteln gehörig gemischt. Darauf wurde mit dem anderen, die Esterlösung enthaltenden Kolben genau ebenso verfahren. Die von dem T-rohr zu den beiden Kolben führenden Gummischläuche waren vorher durch die Klemmschrauben verschlossen worden. Auch die nicht mit Ester versetzte Flüssigkeit färbte sich schwach gelblich. In beiden Kolben entwickelten sich Gasbläschen, in der Esterlösung traten sie aber grösser und zahlreicher auf. Diese begann sich nach drei Minuten zu trüben. Es wurden beide Flüssigkeiten wiederholt umgeschüttelt, und nach einer halben Stunde zunächst über das esterfreie Gemisch drei Minuten lang Wasserstoff geleitet. Dann wurde wieder verschlossen, und nun der andere Kolben in derselben Weise behandelt. Die Bunsenventile wurden während des Durchleitens entfernt. Jetzt wurden beide Gefässe

aus dem Eiswasser herausgenommen, und nach einer Viertelstunde wurde dann nochmals je drei Minuten ein langsamer Strom von Wasserstoff hindurchgeführt, dieses Mal zuerst über das esterhaltige Gemisch. Dieses entwickelte bei weiterem Stehenlassen bei Zimmertemperatur fortwährend Gasblasen, die durch die Barytlauge zum Teil entwichen, zum Teil absorbiert wurden. Die andere Flüssigkeit entwickelte kein Gas, wenigstens blieb der Stand der Barytlauge im Ableitungsrohr stets konstant. Der Niederschlag dieses Kölbchens war ein ganz minimaler und vielleicht durch die Luft veranlasst, die während des Hinzufügens der Natriumacetat- und der Diazolösung in den Kolben gelangt war. Dagegen war die Baryumcarbonatmenge in dem andern Kölbchen ziemlich bedeutend. Nach dem zweiten Durchleiten von Wasserstoff wurden die Kolben abgenommen, und das entstandene Kondensationsprodukt abgesaugt. Nun wurde zum Schluss der Wasserstoff nochmals durch Baryumhydroxydlösung auf Kohlensäure geprüft; die Lösung blieb jetzt vollkommen klar.

Das Kondensationsprodukt schmolz nach der Kristallisation aus absolutem Alkohol bei 162°. Durch oft wiederholtes Umkristallisieren konnte der Schmelzpunkt bis auf 163,5° gesteigert werden. Der auf diese Weise entstandene gelbrote Körper löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Chloroform, Eisessig und Benzol, Alkohol löst ihn in der Kälte mässig, heiss sehr leicht. Wenig löslich ist er in Aether und in Ligroin. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder aus Alkohol lässt er sich bequem umkristallisieren. Die Bülow'sche Reaktion gab er nicht.

Aus dem folgenden Spaltungsversuch mit Schwefelsäure scheint hervorzugehen, dass dieser Anhydrokörper kein Acetylderivat ist.

3 gr des Kondensationsproduktes vom Schmelzpunkt 163,5° wurden mit 50 cc verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) erst fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und darauf, da hierbei keine Veränderung eintrat, noch zwölf Stunden unter Rückfluss im Kochen erhalten. Nach dem Absaugen und dem Auswaschen mit Wasser konnten 2,9 gr Substanz zurückerhalten werden. Durch das Filtrat wurde Wasserdampf geleitet, bis das Destillat 300 cc betrug. Schon daraus, dass dieses neutral reagierte, konnte zwar geschlossen werden, dass sich keine Essigsäure abgespalten hatte; es wurde aber trotzdem mit etwas Soda versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand gab keine Kakodylreaktion. Nun wurden die 2,9 gr der unverändert gebliebenen Verbindung mit 30 cc konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Ihre gelbrote Farbe verschwand dabei, und nach zwölfstündigem Erhitzen unter Rückfluss auf dem Wasserbade war vollständige Zersetzung eingetreten. Das Reaktionsgemisch wurde jetzt nach dem Verdünnen mit Wasser direkt mit Wasserdampf behandelt. Die violette Farbe des auch hier neutral reagierenden Destillates ging auf Zusatz von Sodalösung in schwach gelb über. Auch in diesem Falle war im Verdampfungsrückstande keine Essigsäure nachzuweisen.

Zur Analyse wurde der Körper in der folgenden Weise vorbereitet. Zunächst wurde die Substanz bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (I). Ferner wurde ein anderer Teil bei gewöhnlicher Temperatur,

durch Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator (ca. 14 Tage), zur Gewichtskonstanz gebracht (II).

Schliesslich wurden noch 3,0 gr Substanz mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zwanzig Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann fünf Minuten gekocht. Nach dem Ausfällen und Auswaschen mit Wasser resultierte das unveränderte Ausgangsprodukt, das nach dem Trocknen noch zweimal aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkristallisiert wurde. Auch diese Substanz wurde bis zur Gewichtskonstanz in den Vakuumexsikkator gestellt (III).

I.

0,1421 gr Substanz gaben 0,3472 gr CO_2 und 0,0728 gr H_2O.

0,1330 gr Substanz gaben 0,3245 gr CO_2 und 0,0674 gr H_2O.

0,1397 gr Substanz gaben bei 737 mm und bei 24^0 20,5 cc N.

Gefunden:

66,64 % C. 66,54 % C. 15,94 % N.
5,69 % H. 5,63 % H.

II.

0,1373 gr Substanz gaben 0,3323 gr CO_2 und 0,0694 gr H_2O.

0,1311 gr Substanz gaben 0,3169 gr CO_2 und 0,0643 gr H_2O.

0,1562 gr Substanz gaben bei 743 mm und bei 19^0 21,9 cc N.

0,1954 gr Substanz gaben 0,1239 gr AgJ.

0,2670 gr Substanz gaben 0,1691 gr AgJ.

Gefunden:

66,00 % C. 65,93 % C. 15,75 % N.. 12,14 u. 12,12 % OC_2H_5.
5,62 % H. 5,45 % H.

III.

0,1318 gr Substanz gaben 0,3194 gr CO_2 und 0,0696 gr H_2O.

0,1503 gr Substanz gaben 0,3633 gr CO_2 und 0,0774 gr H_2O.

0,1345 gr Substanz gaben bei 742 mm und bei 24° 19,7 cc N.

Gefunden:

66,09 % C.	65,92 % C.	16,02 % N.
5,87 % H.	5,72 % H.	

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die in einem Beckmann'schen Apparate für Siedepunktserhöhung ausgeführt wurde, ergab folgendes:

Angewandt: 19,92 gr Benzol; k = 26,1.

Substanzmenge:	Erhöhung:	Prozentgehalt d. Lösung:	Molekulargew.:
0,0740 gr	0,0425°	0,37 %	228,1
0,2703 gr	0,1275°	1,36 %	277,8
0,5408 gr	0,2225°	2,71 %	318,5.

Als das Reaktionsgemisch von Glutakonsäureester und Benzoldiazoniumchlorid einmal etwas längere Zeit gestanden hatte, konnte aus dem roten Kondensationsprodukt durch öfteres Umkristallisieren aus absolutem Alkohol ein rein gelbes Nebenprodukt erhalten werden, das bei 142 bis 144° schmolz (nachdem schon bei 120° Sinterung eingetreten war). Die sehr geringe Menge, in der es vorlag, wurde zu einer Analyse benutzt. Aus dem Resultat derselben geht hervor, dass es eine andere Zusammensetzung besass als die schon bekannten Körper. Eine bestimmte Formel liess sich jedoch dafür nicht finden.

0,1094 gr Substanz gaben 0,2490 gr CO_2 und 0,0712 gr H_2O.

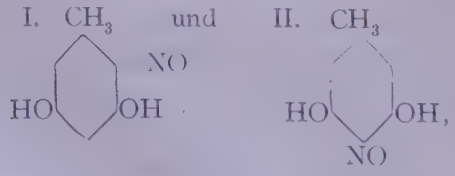
Gefunden:

62,07 % C.
7,23 % H.

II. Ueber die Konstitution des Mononitrosoorcins.

Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, dass sich die beiden tautomeren Formen des Nitrosoorcins [1]) durch Reduktion in ein und dasselbe Amidoorcin überführen lassen, und dass eine alkalische Lösung dieses Amidoorcins sich durch den Luftsauerstoff sehr energisch unter Bildung verschiedener Farbstoffe oxydiert [2]). Diese stehen, wie F. Henrich [3]) vor Kurzem zeigte, in sehr naher Beziehung zum Lackmus und zu der Orseille, sie sind wahrscheinlich sogar mit ihnen identisch.

Um einen Einblick in die chemische Struktur dieser Farbstoffe zu gewinnen, war es daher von grösster Wichtigkeit, zunächst die Konstitution des Nitroso- und dieses Amidoorcins klar zu stellen. Da sich die Nitrosogruppe im Nitrosoorcin am Benzolkern befindet, so können nur die beiden Formeln



1) Berichte **29**. 989; Monatsh. **18**. 163.

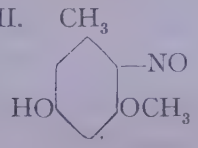
2) Berichte **30**. 1109; Monatshefte **19**. 483.

3) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie Jahrg. I Heft 22. S. 505 u. 599.

oder eine von deren Tautomeren in Betracht kommen. Man entschied sich zuerst für eine Verteilung der Substituenten, wie sie die Formel I. angibt [1]).

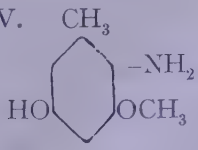
Dass durch den Eintritt der Nitrosogruppe der saure Charakter des Orcins verstärkt wird, zeigte F. Henrich u. a. dadurch, dass er nachwies, dass sich Nitrosoorcin viel leichter esterifizieren lässt als Orcin. Es entsteht dabei aus den beiden Mononitrosoorcinen derselbe Monoäther, und in diesem ist die Alkoxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, während zu erwarten war, dass der Alkylrest an die Isonitrosogruppe treten würde. Es lag nun nahe anzunehmen, dass sich der acifizierende Einfluss der Nitrosogruppe auf die benachbarte Hydroxylgruppe erstreckt. Dann musste man, wenn man bei der Konstitutionsformel I. bleiben wollte, für das Monoesterifizierungsprodukt der beiden Nitrosoorcine zu der Formel

III.



kommen. Dem Reduktionsprodukte dieses Nitrosoäthers gab man daher anfangs die Formel:

IV.



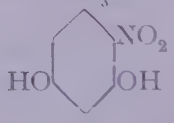
1) Roscoe-Schorlemmer Bd. 4. Teil II. S. 378.

Danach wäre es ein p-Amidophenol. Wie diese müsste man es also in ein p-Chinon verwandeln können. Das war aber durchaus nicht möglich, vielmehr gab der Körper sehr leicht Orthokondensationsprodukte, in denen stets noch die Methoxylgruppe nachgewiesen werden konnte. Infolgedessen griff man jetzt zur Formel II. und gab dem Mononitrosoorcin und seinen Derivaten die dieser entsprechende Konstitution.

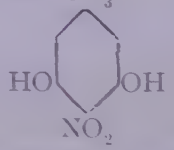
Bei weiterem Studium dieser Verbindungen ergaben sich aber bald Resultate, die unvereinbar mit dieser Annahme waren. Daher suchte F. Henrich durch den Vergleich zweier Verbindungen, denen die Konstitution I. und II. zukommen muss, diese Frage zu lösen.

Ein zweites Mononitrosoorcin, dessen Reduktionsprodukt diese sofort entschieden hätte, liess sich aber nicht erhalten.

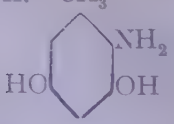
Dagegen schienen die beiden Mononitroorcine:

V. 

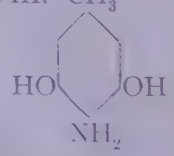
und

VI. 

hierzu geeignet zu sein. Diese beiden Verbindungen hat Weselsky[1]) schon im Jahre 1874 beschrieben. Er unterschied sie als α- und β-Nitroorcin, von denen nur das erstere mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Bei der Reduktion entstanden zwei untereinander verschiedene Amidoorcine, die folgende Konstitution:

VII. 

und

VIII. 

1) Berichte 7. 439.

haben mussten. Bisher konnte noch nicht ermittelt werden, welche Konstitution dem α- und welche dem β-Nitroorcin zukommen muss. Wohl aber war von F. Henrich und W. Meyer schon festgestellt, dass das Reduktionsprodukt des β-Nitroorcins mit dem Amidoorcin aus Nitrosoorcin identisch ist. Dieses wurde seitdem als β-Amidoorcin bezeichnet.

Man hätte nun erwarten können, dass ein Körper der Formel VII. sich zu einem Oxy-p-toluchinon oxydieren liesse, ein der Formel VIII. entsprechender nicht. Es zeigte sich aber, dass die Reduktionsprodukte der beiden Mononitroorcine durch die üblichen Oxydationsmittel eine weitergehende Veränderung erleiden. Wahrscheinlich wird bei einem Amidophenol der obigen Formel die orthoständige Hydroxylgruppe bei der Oxydation in Mitleidenschaft gezogen, und dadurch natürlich die Bildung eines Oxy-p-toluchinons unmöglich gemacht. Wenn man aber diese in Orthostellung zu der Amidogruppe befindliche Hydroxylgruppe gegen die Oxydation etwas widerstandsfähiger machte, indem man sie z. B. durch Ueberführung in die Methoxylgruppe schützte, dann musste man durch Oxydation zu einem p-Chinon gelangen können.

Auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. F. Henrich suchte ich einen solchen Amidoorcinmonomethyläther darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde der Monomethyläther des Orcins mit Salpetersäure behandelt, und die entstandenen Mononitroderivate der Reduktion unterworfen. Da sich unter diesen Reduktionsprodukten der gewünschte Amidoorcinmonomethyläther befand, gelang es denn auch, auf diesem Wege die Konstitutionsfrage zur Entscheidung zu bringen.

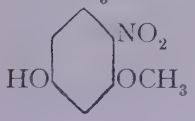
Es galt nun zunächst, eine andere Darstellungsweise für den Monomethyläther des Orcins ausfindig zu machen. Bislang [1] gewann man ihn durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Orcin und Natriumhydroxyd oder Natriumäthylat mit Jodmethyl. In dem Reaktionsprodukt befinden sich ausser dem Monomethyläther noch Orcin, Dimethyläther und Verbindungen, die im Kern methyliert sind. Da sich diese Nebenprodukte nur schwer ganz beseitigen lassen, war man nur unter Aufwendung von grossen Materialmengen und von viel Zeit im Stande, ganz reinen Orcinmonomethyläther zu gewinnen. Ullmann und Wenner [2] haben vor einiger Zeit das Dimethylsulfat zur Methylierung empfohlen, und mit ihrer Methode sind seitdem in vielen Fällen gute Resultate erzielt. Auch beim Orcin bewährte sie sich nach einigen Versuchen. Zwar zeigte sich auch hier, dass der entstehende Monomethyläther zum Teil weiter methyliert wird, und dass infolgedessen bei Anwendung von monomolekularen Mengen ein Teil des Orcins unangegriffen bleibt. Da sich dieses aus seinem Monomethyläther nur mit ziemlich erheblichen Verlusten vollständig entfernen lässt, wurde eine etwas grössere Menge Dimethylsulfat angewandt, als es die Berechnung erforderte. Dadurch wurde erreicht, dass in der Hauptsache nur ein Gemisch von Mono- und Dimethyläther entstand, das sich durch Schütteln mit Natronlauge leicht trennen liess. Unten ist die Vorschrift angegeben, nach der es gelingt, in kurzer Zeit sehr reinen Orcinmonomethyläther in vergleichsweise guter Ausbeute darzustellen.

1) Monatsh. **18**. 172 bis 175.

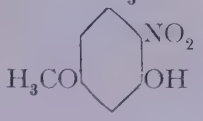
2) Berichte **33**. 2476.

Die Nitrierung dieses Aethers wurde mit konzentrierter Salpetersäure in genau molekularen Mengen vorgenommen. Da sie sehr stürmisch verläuft, musste in Verdünnung gearbeitet werden. Als ein sehr zweckmässiges Verdünnungsmittel wurde absoluter Aether benutzt. In grösserer Menge wurden nur zwei Mononitroderivate des Orcinmonomethyläthers erhalten, die durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden konnten. Im folgenden sollen sie als flüchtiger (α-) und als nicht flüchtiger (β-)Nitroorcinäther bezeichnet werden. Für ihre Konstitution kommen die drei Formeln:

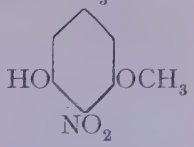
IX.



X.



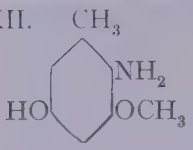
XI.

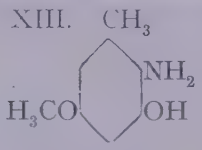


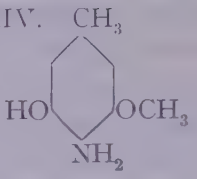
in Betracht. Den α-Nitroorcinäther erhielt ich auch aus dem nicht flüchtigen β-Nitroorcin, als ich dessen Silbersalz mit Jodmethyl umsetzte. α- und β-Nitroorcinäther zeigten ausser ihrem Verhalten gegen Wasserdampf noch in manchen Eigenschaften wesentliche Unterschiede. Während der flüchtige Nitroäther bei 104 bis 106° schmolz und sich aus Ligroin bequem umkristallisieren liess, lag bei dem nicht flüchtigen der Schmelzpunkt zwischen 129 und 131°, er bildete dunkelere Kristalle und löste sich auch beim Kochen fast gar nicht in Ligroin (ca. 1 : 1000). Die Benzollösung des β-Körpers war farblos, die der α-Verbindung bei gleicher Konzentration gelb. Dass aber wirklich Isomere vorlagen, zeigte sich nach der Reduktion. Die Eigenschaften und die Unterscheidungsmerkmale der beiden Amidoorcinmonomethyläther und

die charakteristischen Farbreaktionen, die sie geben, sind unten ausführlich beschrieben.

Wenn man nun in den drei Formeln:

XII. 

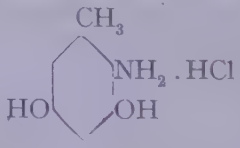
XIII. 

XIV. 

von denen ja zwei den beiden Amidoorcinmonomethyläthern zukommen müssen, die Methoxylgruppe in die Hydroxylgruppe verwandelt, so ergibt sich, dass XII und XIII ein und dasselbe Amidoorcin, XII und XIV und ebenso XIII und XIV aber zwei untereinander verschiedene Amidoorcine liefern müssen.

Es war möglich, durch kurzes Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 160° aus den Reduktionsprodukten des α- und β-Nitroorcinmonomethyläthers das Methyl der Methoxylgruppe als Methylchlorid abzuspalten. Dabei entstand in beiden Fällen ein und dasselbe salzsaure Amidoorcin.

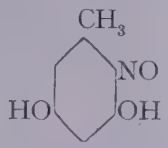
Dieses kann daher nur die Konstitution:



haben.

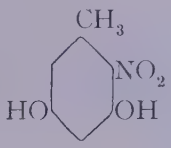
Diese Verbindung ist nun in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem β-Amidoorcinchlorhydrat, zu dem sich α- und β-Nitrosoorcin reduzieren lassen. Auch liefert sie wie dieses in alkalischer Lösung durch Selbstoxydation die dem Lackmus und der Orseille ähnlichen Farbstoffe. Im Nitrosoorcin muss also die Nitrosogruppe

sich auch zwischen Methyl- und Hydroxylgruppe befinden, es muss also nach der Formel:



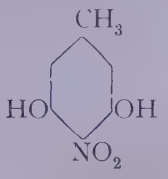
konstituiert sein.

Da wie oben erwähnt das Reduktionsprodukt des nicht flüchtigen (β-) Nitroorcins mit dem des Nitrosoorcins identisch ist, so kann dieses β-Nitroorcin nur die Formel



besitzen.

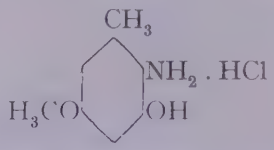
Für das mit Wasserdämpfen flüchtige α-Nitroorcin bleibt jetzt nur noch



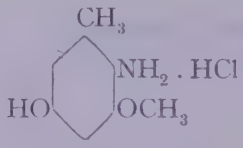
übrig.

Was schliesslich noch die Konstitution des Reduktionsproduktes von α- und des von β-Nitroorcinmonomethyläther anbetrifft, so ist es jetzt zunächst klar, dass von den drei Formeln XII, XIII und XIV ohne weiteres XIV als nicht mehr in Betracht kommend ausscheiden muss, denn nur die beiden ersten Formeln geben bei der Spaltung dasselbe Amidoorcin. Nun liess sich das aus dem α-Nitroorcinäther erhaltene Monomethylorcinamidochlorhydrat nicht zu einem

p-Chinon oxydieren, sein Acetylderivat ging aber glatt in ein Orthokondensationsprodukt über. In diesem Falle befinden sich demnach Amido- und Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einander:



Dagegen gab das Reduktionsprodukt des nicht flüchtigen β-Nitroorcinmonomethyläthers bei der Oxydation mit Chromsäure in guter Ausbeute ein wohl charakterisiertes p-Chinon, das sich zu einem Hydrochinon reduzieren liess. Die Amidogruppe muss also hier p-ständig zur freien Hydroxylgruppe sein, wie das ja auch der allein noch übrig bleibenden Formel



entspricht.

Experimentelles.

Darstellung des Orcinmonomethyläthers.

56 gr kristallisiertes Orcin wurden in 360 gr zehnprozentiger Natronlauge gelöst, und 52 gr Dimethylsulfat hinzugegeben Die Reaktionsflüssigkeit erwärmte sich dabei, sie wurde noch warm tüchtig durchgeschüttelt, und das Schütteln anderthalb Stunden fortgesetzt. Das spezifisch schwerere Dimethylsulfat war dann verschwunden. Dafür befanden sich jetzt an der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltropfen, die aus Orcindimethyläther und wenig Orcinmonomethyläther bestanden. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nachdem der alkalischen Lösung das Alkaliunlösliche (15,0 gr) durch Aether entzogen war, wurde angesäuert und ausgeäthert. Zur weiteren Reinigung wurde das monomethylierte Orcin aus diesem Aetherauszug mit zehnprozentiger Natronlauge aufgenommen, wozu ungefähr 600 cc erforderlich waren. Diese alkalische Lösung wurde sofort angesäuert und ausgeäthert. Um das unangegriffene Orcin möglichst zu entfernen, wurde der Aether vor dem Trocknen noch dreimal mit je 50 cc Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieben 47 gr Rohprodukt, das der Destillation unterworfen wurde. Weit-

aus die grösste Menge (31,5 gr) ging bis 267° über und besass bereits einen Methoxylgehalt von 18 % (Ber.: 22,5 %). Nach dreimaliger Destillation siedete alles konstant bei 256°. Es waren 23 gr übergegangen, die reinen Monomethyläther darstellten, wie eine Methoxylbestimmung zeigte:

0,323 gr Substanz lieferten 0,5430 gr AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}O_2$:
22,18 % OCH_3	22,46 % OCH_3.

Einwirkung von 1 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Orcinmonomethyläther.

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 21 gr reinstem Orcinmonomethyläther in 600 cc absolutem Aether wurden allmählich 10,00 gr rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,515 tropfenweise hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch blieb darauf sich selbst überlassen, bis es Zimmertemperatur angenommen hatte. Dann wurde auf dem Wasserbade vierzig Minuten unter Rückfluss erhitzt, und der Aether abdestilliert, nachdem 200 cc Wasser zur Flüssigkeit hinzugegeben waren. Als darauf Wasserdampf durch die zurückbleibende Flüssigkeit geleitet wurde, ging der α-Nitroorcinmonomethyläther (8,5 gr) in gelben Nadeln über. Im Kolben resultierte eine wässerige, mit Oel durchsetzte Flüssigkeit. Diese schied über Nacht hellbraune Kristalle (2,0 gr) ab, während das Oel zu einer krümeligen Masse (12 gr) erstarrte. Aus diesem nicht flüchtigen Reaktionsprodukt wurde der β-Nitroorcinmonomethyläther gewonnen.

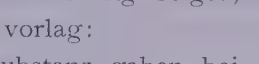
1. Untersuchung des flüchtigen (α-)Nitroorcinmonomethyläthers.

Das getrocknete flüchtige Reaktionsprodukt liess sich aus Ligroin umkristallisieren und bildete so schöne hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 104 bis 106°. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass eine Mononitroverbindung vorlag:

0,1141 gr Substanz gaben bei 744 mm und bei 19° 7,9 cc N,

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_9O_4N$:
7,79 % N.	7,65 % N.

Der α-Mononitroorcinmonomethyläther:



kristallisiert aus verdünntem Alkohol und aus Ligroin in langen, gelben, büschelförmig vereinigten Nädelchen. In Essigester und in Benzol ist er schon in der Kälte sehr leicht, in Aether und in Eisessig leicht löslich. Alkohol löst ihn in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht, Ligroin in der Kälte mässig, in der Wärme leicht auf. Auch von Sodalösung wird er schon in der Kälte unter Kohlensäureentwickelung aufgenommen.

Darstellung des α-Nitroorcinmonomethyläthers aus β-Nitroorcin.

3,4 gr β-Nitroorcin wurden in 7 cc Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 1,4 gr Kaliumhydroxyd versetzt, und das Gemisch abgekühlt.

Sofort entstand ein Brei von grünen Kristallen, die nach einiger Zeit abgesaugt wurden. 0,4 gr dieses Kaliumsalzes wurden in 20 cc Wasser gelöst, im Dunkeln mit einer Lösung von 3,4 gr Silbernitrat in 12 cc Wasser versetzt, und das sich abscheidende Silbersalz nach einiger Zeit möglichst unter Lichtabschluss abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Dieses Silbersalz bildet eine hellorangegelbe Masse, die sich in feuchtem Zustande nach einiger Zeit dunkel färbt. Es wurde scharf getrocknet und auf das feinste gepulvert. 5 gr davon wurden mit 10 cc absolutem Aether überschichtet und mit 15 gr Jodmethyl versetzt. Die sofort eintretende heftige Reaktion wurde durch Abkühlen gemässigt. Als sie vorüber war, wurde noch kurze Zeit unter Rückfluss erhitzt, das Jodsilber abfiltriert und erschöpfend mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls und des Aethers, waren 3 gr einer orangefarbigen Masse zurückgeblieben, die durch öfteres Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt wurde. Die so erhaltenen gelben Nadeln waren durchaus identisch mit dem oben beschriebenen α-Nitroorcinmonomethyläther. Auch sie waren mit Wasserdampf flüchtig und zeigten den Schmelzpunkt 104 bis 106° (nachdem schon vorher Sinterung eingetreten war). Bei der Analyse ergaben sie ein stimmendes Resultat:

0,1300 gr Substanz lieferten bei 752 mm und bei 20° 8,8 cc N.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_9O_4N$:
7,66 % N.	7,65 % N.

Um noch einen weiteren Beweis für die Identität der beiden Nitroäther zu erlangen, wurde noch folgender Versuch angestellt. Je 0,3 gr der beiden Roh-

produkte wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol durch Erwärmen gelöst, und je 0,1 gr Kaliumhydroxyd, in absolutem Alkohol gelöst, hinzugefügt. Es entstand sofort ein Brei von braunroten Kristallen, die nach einiger Zeit abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen wurden. Auch diese beiden Kaliumsalze zeigten die gleiche Kristallform. Aus der wässerigen Lösung dieser Salze wurden die Aether durch Ansäuern wieder in Freiheit gesetzt. Nach dem Trocknen schmolzen beide, und auch ein Gemisch beider, bei 104 bis 106°.

Reduktion des flüchtigen (α-)Nitroorcinmonomethyläthers.

2,8 gr α-Nitrokörper wurden mit einer Lösung von 13 gr Zinnchlorür in 30 cc rauchender Salzsäure reduziert. Da die Nitroverbindung in Substanz nur sehr schwer angegriffen wird, wurde sie in etwas Alkohol gelöst, und die Lösung allmählich zur heissen Reduktionsflüssigkeit hinzugegeben. Das Gemisch wurde unter Rückfluss so lange gekocht, bis die nach jedem Zusatz sich grün färbende Flüssigkeit hellgelb und klar geworden war. Dann wurde der Alkohol durch Abkochen entfernt. Nach dem Erkalten hatte sich eine weisse Kristallmasse abgeschieden, die abgesaugt wurde. Da sie noch Zinn enthielt, wurde sie in viel Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Die zinnfreie Lösung wurde im Schwefelwasserstoffstrome auf ungefähr 40 cc eingedampft und durch Abdestillieren des Wassers im Vakuum weiter konzentriert. Mit etwas konzentrierter Salzsäure wurde schliesslich der Rückstand im Exsikkator über Kalk zur Kristallisation gebracht. So entstand ein salzsaures Salz, das aus einem Gemisch von einem Raumteil konzentrierter Salzsäure mit zwei

Raumteilen Wasser umkristallisiert wurde, das erste Mal unter Zusatz von etwas Tierkohle und einem Körnchen Zinnchlorür. Die Analyse stimmte auf das salzsaure Salz der zu erwartenden Base:

$$\begin{matrix} H_3CO\,^5 \\ HO\,_3 \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} ^1\,CH_3 \\ _2\,NH_2 \end{matrix} . HCl$$

0,1243 gr Substanz gaben bei 741 mm und bei 19^0 8,2 cc N.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}O_2NCl$:
7,39 % N.	7,39 % N.

Dieses Chlorhydrat zeigte nun alle Eigenschaften des schon früher von F. Henrich[1]) beschriebenen Reduktionsproduktes des Nitrosoorcinmonomethyläthers. Eine kleine Menge dieses Körpers wurde zum Vergleiche herangezogen, und die beiden salzsauren Salze zeigten denn auch in vollkommen übereinstimmender Weise die folgenden charakteristischen Reaktionen. In der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung rief ein Tropfen Eisenchloridlösung die gleiche hellrotgelbe bis hellbraungelbe Färbung hervor. Auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge zur wässerigen Lösung der beiden Chlorhydrate entstand zuerst eine Dunkelbraunfärbung, dann bedeckte sich die Flüssigkeit mit einer roten Haut von festem Phenoxazinkörper. Durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge gingen beide in dasselbe Benzoylderivat, das bei 219 bis 220^0 [2]) schmolz, durch Acetylierung in dasselbe Acetylderivat vom Schmelzpunkt 111^0 bis 113^0 (Sinterung schon bei 109^0) über.

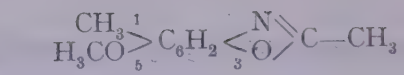
1) Monatsh. **18**. 182.

2) Dieser Schmelzpunkt dürfte richtiger sein als der Monatsh. **22** 247 angegebene.

Ueberführung des Reduktionsproduktes in Methoxytoluoxazol.

Dieser Kondensation wurden drei Körper unterworfen. Das Reduktionsprodukt des Nitrosoorcinmonomethyläthers, zweitens das Reduktionsprodukt des flüchtigen (α-)Nitroorcinmonomethyläthers, und schliesslich wurde zum Ueberfluss auch noch ein Teil des Reduktionsproduktes des flüchtigen Nitroorcinmonomethyläthers, der durch Umsetzung des Silbersalzes des β-Nitroorcins mit Jodmethyl entstanden war, ebenso behandelt. Aus allen drei Körpern wurde ein und dasselbe Kondensationsprodukt erhalten und zwar auf folgendem Wege: 2,8 gr Chlorhydrat wurden mit 28 gr Essigsäureanhydrid unter Rückfluss zwei Stunden im Oelbade gekocht. Nachdem die Hauptmenge des Essigsäureanhydrides durch Destillation entfernt war, wurde der Rückstand aus einem kleineren Fraktionskölbchen, nach kurzem Erhitzen unter Rückfluss, überdestilliert. Unmittelbar in der Vorlage erstarrte das Destillat zu einer weissen, kristallinischen Masse. Diese wurde einige Male aus einem Gemisch von zweieinhalb Raumteilen Alkohol und einem halben Raumteil Wasser umkristallisiert. Die Kristalle begannen jetzt bei 69° zu sintern und schmolzen in allen drei Fällen bei 71° bis 72°. Ihnen kommen alle die Eigenschaften[1]) zu, welche das zuerst von F. Henrich dargestellte Methoxytoluoxazol zeigt. Es wurde das aus dem oben beschriebenen Reduktionsprodukt des flüchtigen Nitroorcinmonomethyläthers erhaltene Kondensationsprodukt analysiert. Die gefundenen Werte berechtigen zu der erwarteten Formel:

1) Monatshefte **22**. 246.



0,1067 gr Substanz gaben bei 733 mm und bei 20° 7,8 cc N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N$:
8,06 % N.	7,91 % N.

Versuch, das Reduktionsprodukt des α-Nitroorcinäthers zu einem p-Chinon zu oxydieren.

Es wurde nach dem Verfahren gearbeitet, das Nietzki zur Benzochinondarstellung empfohlen hat.

0,38 gr Chlorhydrat wurden in einem auf 12° abgekühlten Gemisch von 3 gr konzentrierter Schwefelsäure und 20 cc Wasser gelöst. Unter Kühlung und beständigem Umschwenken wurde eine ebenfalls 12° kalte Lösung von 1,1 gr Kaliumbichromat in 18 cc Wasser tropfenweise hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelbraun, schied jedoch nichts ab, auch liess sich durch Extraktion mit Aether kein Körper von chinonartigem Charakter isolieren.

Spaltung des Reduktionsproduktes mit Salzsäure.

0,8 gr flüchtiger (α-)Nitroorcinmonomethyläther wurden mit einer Lösung von 4 gr Zinnchlorür in 10 cc konzentrierter Salzsäure reduziert. Der entstandene Amidoorcinmonomethyläther wurde in diesem Falle nicht erst isoliert, sondern direkt dadurch zu Amidoorcin gespalten, dass die Reaktionsflüssigkeit zwei Stunden im Einschlussrohr auf 160° erhitzt wurde. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres entwich ein Gas, das mit hellleuchtender, deutlich grün gesäumter Flamme brannte und ohne Zweifel Chlormethyl war. Das Zinn wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt,

und in der schon beschriebenen Weise ein salzsaures Salz erhalten, bei dem der direkte Vergleich mit salzsaurem Amidoorcin aus Nitrosoorcin völlige Identität ergab.

II. Untersuchung des nicht flüchtigen (β-) Nitroorcinmonomethyläthers.

Nach dem Trocknen wurde das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Reaktionsprodukt aus einem Gemisch gleicher Teile Ligroin und Benzol umkristallisiert. In reinem Zustande bildete es braungelbe Kriställchen, die bei 129 bis 131° schmolzen (wobei vorher Sinterung eintrat). Die Analyse stimmte auch hier auf ein Mononitroderivat:

0,1323 gr Substanz gaben 0,2536 gr CO_2 und 0,0607 gr H_2O.

0,1018 gr Substanz gaben bei 741 mm und bei 17° 6,9 cc N.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_9O_4N$:
52,28 % C.	52,46 % C.
5,10 % H.	4,92 % H.
7,67 % N.	7,65 % N.

Der nicht flüchtige (β-)Mononitroorcinmonomethyläther

$$H_3CO\overset{3}{>}C_6H_2\overset{2}{<}\begin{matrix}HO\ ^{5}\\ CH_3\ ^{1}\\ NO_2\end{matrix}$$

löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigester. In Benzol ist er in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich. Ligroin und Schwefelkohlenstoff lösen auch in der Hitze nur Spuren der Verbindung.

Wie sein Isomeres zersetzt auch dieser Nitrokörper Sodalösung schon in der Kälte.

Reduktion des nicht flüchtigen (β-)Nitroorcinmonomethyläthers.

2,8 gr β-Nitrokörper wurden, in wenig Alkohol gelöst, allmählich in eine Lösung von 13 gr Zinnchlorür in 30 cc konzentrierter Salzsäure eingetragen. Zuerst trat bei der Reduktion eine grünbraune, dann eine hellrote Färbung auf. Nach vollendeter Reduktion wurde der Alkohol abgekocht. Da die aus dem Rückstande beim Erkalten sich ausscheidenden Kristalle noch zinnhaltig waren, wurden sie mit Schwefelwasserstoff vom Metall befreit und in der üblichen Weise wieder isoliert. Das erhaltene Chlorhydrat

$$\begin{matrix} HO\,{}^{5} \\ H_3CO\,{}_{3} \end{matrix}\!\!>\!C_6H_2\!<\!\!\begin{matrix} {}^{1}\,CH_3 \\ {}_{2}\,NH_2 \end{matrix} . HCl$$

wurde aus verdünnter Salzsäure (1 + 2) umkristallisiert und analysiert.

0,1236 gr Substanz gaben 0,2291 gr CO_2 und 0,0714 gr H_2O.

0,1455 gr Substanz gaben bei 750 mm und bei 20° 9,4 cc N.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}O_2NCl$:
50,54 % C	50,66 % C
6,42 % H	6,33 % H
7,29 % N	7,39 % N.

Dieses Salz bildet schöne, lange, radial angeordnete, glatte Flächen besitzende Nadeln und ist bedeutend schwerer in verdünnter Salzsäure (1 + 2) löslich als sein oben beschriebenes Isomeres. Auch diese Base besitzt stark reduzierende Eigenschaften und fällt aus einer ammoniakalischen Lösung von Silber-

nitrat das Metall aus. In sehr verdünnter, schwach erwärmter, Natriumacetat enthaltender Lösung verursacht sie die Bildung eines grünen, ziemlich beständigen Silbersols. Während die isomere Verbindung mit einem Tropfen Eisenchlorid wie schon erwähnt eine rötlichgelbe bis braungelbe Färbung liefert, gibt dieses Chlorhydrat damit selbst in konzentrierterer Lösung nur eine Hellgelbfärbung. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge findet momentane Abscheidung und unmittelbar folgende Lösung des Amidophenols statt. Diese alkalische Lösung oxydiert sich sehr heftig, sie färbt sich sehr bald bräunlich und ist nach einigen Minuten mit bordeauxroten Flocken durchsetzt. Wie schon oben angegeben wurde, oxydiert sich auch das Reduktionsprodukt des α-Nitroorcinäthers in alkalischer Lösung sehr schnell, es scheidet aber einen heller rot gefärbten Körper zuerst in Form einer Haut ab.

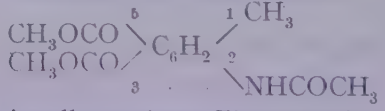
Spaltung des Reduktionsproduktes des β-Nitroorcinmonomethyläthers mit Salzsäure.

0,9 gr salzsaures Salz wurden mit 9 cc konzentrierter Salzsäure zwei Stunden auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich auch hier Chlormethyl, das an seiner grün gesäumten Flamme deutlich erkannt wurde. Von der im Rohr befindlichen, dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit wurde der grösste Teil der Salzsäure unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach dem Erkalten schieden sich dann die charakteristischen Kristalle des β-Amidoorcinchlorhydrates ab, die durch Umkristallisieren gereinigt wurden und nun alle Eigenschaften zeigten, die dem Reduktionsprodukt des Nitrosoorcins und des nicht flüchtigen

(β-)Nitroorcins zukommen. Zum Ueberfluss wurde auch noch das Triacetylderivat dargestellt.

Acetylierung des durch Spaltung erhaltenen β-Amidoorcins.

0,2 gr des aus dem nicht flüchtigen (β-)Nitroorcinmonomethyläther durch Reduktion und darauffolgende Spaltung erhaltenen Amidoorcinchlorhydrates wurden mit 4 cc Essigsäureanhydrid im Oelbad zwei Stunden auf 120° erhitzt, und darauf der grösste Teil des Anhydrides durch Destillation im Vakuum wieder entfernt. Der Rest schied beim Giessen in etwas Wasser ölige Tropfen ab, die nach einiger Zeit zu einer weissen kristallinischen Masse erstarrten. Gleichzeitig war ein aus β-Nitroorcin erhaltenes Amidoorcin in derselben Weise behandelt worden. Nach dem Absaugen und dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin lag der Schmelzpunkt in beiden Fällen bei 99° bis 101°. Es hatte sich das Triacetylderivat des Amidoorcins, das Acetamidoorcindiacetat



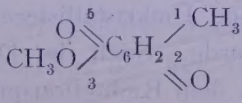
gebildet, das in allen seinen Eigenschaften mit dem von F. Henrich[1]) beschriebenen durchaus übereinstimmte.

Oxydation des Reduktionsproduktes des nicht flüchtigen (β-)Nitroorcinäthers zu Methoxytoluchinon.

0,9 gr des durch Reduktion des β-Nitroorcinäthers erhaltenen Rohproduktes wurden in einem erkalteten Gemisch von 7,1 gr konzentrierter Schwefel-

1) Berichte **30**. 1106; Monatshefte **19**. 508.

säure und 50 cc Wasser gelöst. Es wurde auf 12° abgekühlt, und eine Lösung von 2,7 gr Kaliumbichromat in 40 cc Wasser unter beständigem Umschwenken tropfenweise mit der Vorsicht zugegeben, dass die Temperatur 12° nicht wesentlich überstieg. Die ersten Tropfen verursachten eine Hellgelbfärbung, sehr bald entstand aber ein Brei von schmutzig gelb gefärbten Nadeln. Nachdem die ganze Menge der Oxydationsflüssigkeit hinzugegeben war, wurde das Gemisch noch eine halbe Stunde in der Kälte sich selbst überlassen. Da die Kristalle nach dem Absaugen und dem Auswaschen mit Wasser sich beim Trocknen leicht zersetzten, wurde der Reaktionsflüssigkeit das Oxydationsprodukt durch Schütteln mit Aether entzogen, und dieser getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben 0,6 gr eines schon ziemlich reinen Chinons zurück. Es liess sich aus Ligroin umkristallisieren und bildete dann schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 147°. Bei der Analyse und der Methoxylbestimmung wurden Resultate erhalten, die auf die erwartete Formel



stimmten.

0,1310 gr Substanz gaben 0,3024 gr CO_2 und 0,0636 gr H_2O.

0,2365 gr Substanz gaben 0,3646 gr AgJ.

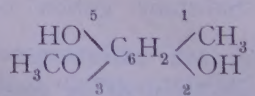
Gefunden:	Berechnet für $C_8H_8O_3$:
62,96 % C	63,16 % C
5,39 % H	5,26 % H
20,34 % OCH_3	20,39 % OCH_3

Das Methoxytoluchinon ist schon in der Kälte

leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Holzgeist und Schwefelkohlenstoff. Noch leichter lösen es Chloroform und Eisessig. Ligroin nimmt es in der Kälte wenig, beim Erwärmen leicht auf. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Die gelbe wässerige Lösung wird durch schweflige Säure entfärbt.

Reduktion des Methoxytoluchinons zum Methoxytoluhydrochinon.

0,9 gr Chinonrohprodukt wurden fein gepulvert und in 100 cc Wasser suspendiert. Beim Einleiten von schwefliger Säure verschwand das Chinon allmählich, und es resultierte schliesslich eine Lösung, die schwach gelb gefärbt blieb, trotzdem sie noch zwölf Stunden, mit schwefliger Säure gesättigt, sich selbst überlassen wurde. Durch Aussalzen und Ausäthern wurde daraus ein bräunlicher Körper gewonnen, der durch Auflösen in Wasser zunächst von einer darin unlöslichen, nur in sehr geringer Menge vorhandenen Verunreinigung befreit und durch Kochen mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Wasser weiter gereinigt wurde. Nach der Darstellung und der Analyse kommt dem Reduktionsprodukt die folgende Formel zu:



0,1800 gr Substanz gaben 0,4123 gr CO_2 und 0,1094 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}O_3$:
62,47 % C	62,34 % C
6,75 % H	6,49 % H.

Das Methoxytoluhydrochinon schmolz nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 128 bis 129°. Es bildet lange, farblose, meist büschelförmig vereinigte Nadeln. In Wasser ist es in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Schon in der Kälte lösen es Alkohol, Aether und Eisessig leicht, während Benzol und Chloroform sich ähnlich wie Wasser verhalten. Ligroin wirkt in der Kälte kaum, beim Erwärmen wenig lösend. Das Hydrochinon reduziert Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung schon bei Zimmertemperatur. Unter Rotbraunfärbung löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Sodalösung und in Kalilauge. Ein Tropfen Eisenchloridlösung erzeugt in der wässerigen Lösung Gelbfärbung. Auf Zusatz von Chromsäure zur wässerigen Lösung des Hydrochinons entstand zuerst eine braune Färbung, bald aber schied sich ein Niederschlag ab, der sich mit gelber Farbe in Aether löste. Beim Verdunsten des ätherischen Auszuges hinterblieben wieder die gelben Kristalle des Methoxytoluchinons.

Die beiden vorliegenden Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium der kgl. bayer. Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Ferdinand Henrich für die Anregung zu diesen Arbeiten und für die freundliche und liebenswürdige Unterstützung, mit der er sie gefördert hat, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeiten, Emil Ferdinand Godhart Nachtigall, wurde am 29. Oktober 1876 zu Hannover als Sohn des Kaufmanns Emil Nachtigall und seiner Ehefrau Anna geb. Ebermann geboren. Er ist evangelisch-reformierter Konfession und preussischer Staatsangehöriger. Seine Schulbildung genoss er in Celle, dem jetzigen Wohnsitze seiner Eltern. Mit dem Zeugnis der Reife für Obersekunda verliess er Ostern 1893 das dortige kgl. Gymnasium, um sich dem Apothekerberufe zu widmen. Nachdem er nach dreijähriger Lehrzeit in der Hofapotheke zu Braunschweig die Apothekergehilfenprüfung abgelegt hatte, konditionierte er vom 1. April 1896 bis zum 31. März 1899 als Apothekergehilfe in Varel in Oldenburg, Zwickau in Sachsen, Dresden und Göttingen. Im November 1900 bestand er nach dreisemestrigem Studium in Göttingen das pharmazeutische Staatsexamen. Nach zwei weiteren Semestern, die er als Assistent am Göttinger chemisch-pharmazeutischen Laboratorium tätig war, ging er zum Wintersemester 1901/02 nach Erlangen. Hier setzt er augenblicklich seine Studien fort, um die Approbation als Nahrungsmittelchemiker zu erlangen.